

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-006624

(43)Date of publication of application : 10.01.1990

(51)Int.CI.

D01F 9/155
C10C 3/02
C10C 3/10

(21)Application number : 01-038481

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 20.02.1989

(72)Inventor : LAHIJANI JACOB

(30)Priority

Priority number : 88 158677 Priority date : 22.02.1988 Priority country : US

(54) CARBON FIBER WITH BALANCED ULTRAHIGH MODULUS AND HIGH TENSILE STRENGTH**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a mesophase pitch carbon fiber by specifying the crystalline orientation angle and small angle X-ray scattering gradient(SAXS).

CONSTITUTION: A carbon fiber having balanced ultrahigh Young's modulus of ≥ 100 Mpsi, preferably ≥ 110 Mpsi and high tensile strength under the conditions of $\leq 6^\circ$ crystalline orientation angle, about 1.8 to 2.1 small angle X-ray scattering gradient (SAXS) and at least about 500 kpsi fiber tensile strength. The carbon fiber has substantially round or circular cross section. The fiber is obtd. by extruding a pitch precursor which is fractionated with a solvent and has ≥ 90 wt.% mesophase content and ≤ 1 wt.% quinoline insoluble component into a fibrous state, carbonizing it at $\geq 1,000^\circ$ C, cooling it and graphitizing it at least at $2,400^\circ$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-6624

⑬ Int. Cl.⁵

D 01 F 9/155
C 10 C 3/02
3/10

識別記号

庁内整理番号

6791-4L
6958-4H
6958-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 超高モジュラスと高張力とがバランスした炭素繊維

⑯ 特願 平1-38481

⑰ 出願 平1(1989)2月20日

優先権主張 ⑯ 1988年2月22日 ⑮ 米国(US) ⑯ 158677

⑲ 発明者 ジエイコブ・ラヒジャ
ニ
⑳ 出願人 イー・アイ・デュボ
ン・デ・ニモアス・ア
ンド・カンパニー
㉑ 代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明細書

1 発明の名称

超高モジュラスと高張力とがバランスした
炭素繊維

2 特許請求の範囲

1. 結晶配向角が6°以下で、小角X-線散乱
傾斜(SAXS)が約1.8ないし-2.1の範囲にあり、
そして繊維引張強度が少なくとも約500kpsiで
ある事を特徴とする、断面が実質的に丸いか又
は円状の引張強度とモジュラスがバランスした
ピッチ炭素繊維。

2. メソフェーズ含量が90重量%以上、キノリン
不溶成分が1重量%以下であり、溶剤分離し
たピッチ前駆体が、繊維状に押し出した後、初
めに少なくとも1,000°Cの高温で加熱されて炭
素化され、より低い温度に冷却され、次いで少
なくとも2,400°Cで加熱されて黒鉛化されたも
のである事を特徴とする、100Mpsi以上の超高
モジュラスと500kpsi以上の高引張強度からなる
バランスした超高引張強度を有する、溶剤分

離したメソフェーズピッチ前駆体から製造した、
断面が実質的に丸いか又は円状の炭素繊維製品。

3. 下記の工程、即ち

(a)ピッチ原料を加熱浸漬してメソフェーズ
含量を増加させる、

(b)加熱浸漬したピッチを、溶解バラメーター
が8ないし9.5の範囲にある溶剤系で分離す
る、

(c)溶剤分離したピッチから、メソフェーズ
含量が90重量%以上、そしてキノリン不溶含量
が約1重量%以下の不溶物を回収する、

(d)不溶物を、実質的に断面が丸いか又は円
状構造である未処理のマルチフィラメントを製
造するのに適したノズルを有する纺糸口金を通
して押し出す、

(e)未処理繊維を、酸化炭素気下高温で加熱
して安定化する、

(f)安定化した未処理繊維を少なくとも1,000
°Cの温度で熱処理して炭素化する、

(g)炭素化繊維を冷却して炭素化温度以下に

特開平2-6624(2)

する、

(h)冷却した炭素化繊維を、少なくとも2,400℃の温度で熱処理して黒鉛化する、そして

(i)得られた超高モジュラスと引張強度がバランスした炭素繊維製品を回収する、

事からなる100Mpsi以上の超高モジュラスと500kpsi以上の高引張強度からなるバランスした超高引張強度を有する、断面が実質的に丸いか又は円状の炭素繊維製品の製造法。

3 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明はバランスした超高ヤングモジュラスと高引張強度を有する炭素繊維製品に関する。特に本発明は100 Mpsiより大きいモジュラス、そして少なくとも500 kpsiの引張強度を有し、溶剤分画し、キノリン不溶成分含量が低いメソフェーズピッヂから誘導した炭素繊維に関する。本発明は更にその様な超高モジュラス及び高引張強度のピッヂ炭素繊維に関する。

近年、ポリアクリロニトリル及び炭素質ピッヂ

から製造した炭素繊維について示した技術文献、特許が数多く現れている。ポリアクリロニトリルを利用した方法、そしてピッチ画分、即ちメソフェーズピッヂが、それらの前駆体が商業生産されているので普及している。ポリアクリロニトリル繊維は、毒性気体副生物の取り扱いを始めとして費用のかかる、複雑な工程を必要とするので、原料としてメソフェーズピッヂを使用するのが多くの利点を有する。

高ヤングモジュラスは、炭素繊維を高分子、金属、その他のマトリックスを強化して最先端複合材料を製造する際、高剛性が重要と考えられているので、市販炭素繊維にとって必須な特性である。従って、モジュラスを強化する方法について相当の研究が為されてきた。Leonard S. Singerは、彼の"Carbon Fibers from Mesophase Pitch (メソフェーズピッヂからの炭素繊維)" (Fuel 60 (1981 9月) 839-847) なる論文の中で、従来技術の状況について要約した。ポリアクリロニトリル繊維を原料にした繊維は低モジュラス (30な

-3-

-4-

いし40 Mpsi) で高引張強度を与えるのに対して、高モジュラスポリアクリロニトリル炭素繊維を達成することは困難であることが判った。例えば炭素繊維の現状に関する1986年の総説では、最高モジュラスのポリアクリロニトリル繊維は、引張強度355 kpsi、モジュラス71 Mpsiであると報告している (J.D.B. Hough, Carbon, 24, pp.551, 1986)。高引張強度、即ち500 kpsi以上、そして同時に超高モジュラスを有する炭素繊維を製造することは非常に有利な事である。この様にバランスした性質、即ち、超高モジュラスと高引張強度との優れた組み合わせは、各種の商業用途で非常に重要な事である。

ピッヂから誘導した炭素繊維のヤングモジュラスを改善しようとする研究が以前からなされ、1,500ないし3,000℃で熱処理が行われて來ている。勿論、黒鉛化が高温で増加する。

Fischer及びRulandはThe Influence of Graphitization on the Mechanical Properties of Carbon Fibers (炭素繊維の機械的性質に及ぼす黒鉛

化の影響) (Colloid and Polymer Science, 250, No.8, pp.917-920 (1980)) の中で、黒鉛化は、引張強度をはじめとして、炭素繊維の機械的性質に好ましくない効果を有していると報告している。Ng他は、炭素に関する第16回隔年会議 (16th Biennial Conference on Carbon) の拡張抄録 (Am. Chem. Soc. pp. 515-516 (1983)) の中でメソフェーズピッヂから訪出した高モジュラス炭素繊維は、その性能がポリアクリロニトリル繊維よりも十分でないと述べている。

Guigon及びOberlinによる1986の論文 (Composites Science and Technology, 25, (1986) pp. 231-241) には、メソフェーズピッヂを原料とした炭素繊維は平均黒鉛化度と共にそのヤングモジュラスが上がる事が明らかにされている。しかし、240頁には引張強度は何時も低いと報告している。ポリアクリロニトリル繊維の黒鉛化も又引張強度に悪影響を与える。公告された英国特許第2,170,491号 (Pepper及びPatton) は1頁、26-40行で、これら炭素化繊維の強度及びモジュラス

特開平2-6624(3)

は約1,400°C迄急速に上昇する事を示している。しかし1,400°Cを超えるとヤングモジュラスは上昇するのに、引張強度は減少し、これは炭素化繊維の構造が真の黒鉛にますます近付くからとしている。これらの現象の結果として、同英国特許は市販ポリアクリロニトリル繊維は通常、低モジュラス、高強度の炭素化繊維と、高モジュラス、低強度の黒鉛化繊維を与えると述べている。

これとは反対に、中谷他の公告ヨーロッパ特許第0.159.315号はポリアクリロニトリル型ポリマーからの炭素繊維の弾性モジュラスと引張強度性をバランスさせる必要性を強調している。同発明者はこれを、張力をかけて繊維を伸長させることを含めた複雑な耐炎化処理と1,600°Cを超えない炭素化処理とにかくて達成している。

高引張強度を有するメソフェーズピッチ炭素繊維を製造するのに最近の研究では（例えばRiggsの米国特許第4,504,454号）、溶剤分離処理を、溶解性パラメーターが9.2ないし11の公知の有機溶剤を初めに使用して不溶物を分離し、それから

得られた溶液を溶解性パラメーター7.4ないし9.0の有機溶剤で処理して順次、炭素繊維に転換出来る不溶分を回収している。引張強度は上昇するが、ヤングモジュラスは実質的に100 Mpsi以下である。高モジュラスの繊維の製造は開拓されなかった。

別なアプローチは特殊な原料を使用することであった。その1例は米国特許第4,670,129号（Tale他）に記載されている合成化合物である。更にコールタール又はコールタールピッチの混合物、そして芳香族油を水素化し、水素化生成物を熱分解触媒の存在下に加熱し、そして得られた反応生成物の可溶部分を、英国特許第2,129,825号に記載されている様に処理する。これらの方は費用がかかる。

メソフェーズピッチからの炭素繊維の機械的性質を改善するのにかなりの努力が払われ、例えば従来の円形断面紡糸口金の形を修正してノズル出口を大きくし、それによって波状断面の繊維構造を作ったりしている（日本特許公開出願（Japanese Published Patent Application）第62-42,32

-7-

-8-

0号（中島他：鹿島石油）。初期の仕事では、葉状ラメラ微細構造を持った精円または多葉状繊維が得られるように改修した紡糸口金を使用した。この様な特長を目指した特許の代表的なものは、日本特許公開出願（Japanese Patent Application Publication）第61-275,426号（大庭他、三井コードレス）。

米国特許第4,628,001号（佐々木他、帝人）

ヨーロッパ特許公開出願（European Patent Application Publication）第0,219,954号（Eddie他、Clemson大学）。

これらの参考文献に記載されている紡糸口金は狭いスロットを有し、製造、維持が困難である。

SANPT Journal 1987 March/April 発行号の27-31頁で、David A. Schulzは彼の"Advance in UHM Carbon Fibers: Production, Properties and Application (超高モジュラス炭素繊維の進歩：その製造、性質、および用途)"の中でピッチから超高モジュラス炭素繊維を製造するのは、多くの操作と極端な条件を含んで複雑な工程であると

結論している。schulzによればメソフェーズピッチから誘導した超高モジュラス炭素繊維は高い結晶化度を有し、他の前躯体から作った繊維よりも高いモジュラス水準に到達する事が知られているという。同論文の表2はAmoco社の超高モジュラス繊維、Thornel P-100の性質を説明している。引張強度の総平均は、標準試験法で測定して355.4 kpsi、そして引張モジュラスの総平均は、111 Mpsiであった。この様に多年の経験をしているに拘わらず、Amoco法は早期特許で得られた引張強度をその後改善する迄には至っていない。

それ故、バランスした高引張強度と超高モジュラスとを示す炭素繊維を製造することは望ましい事である。更にこの様な炭素繊維を、上に挙げた様な問題、特殊な装置、そして超高モジュラス炭素繊維を製造するのに従来技術が必要としていた特殊なそして普通でないピッチを使用するのを避けて製造する能力を持つことは特に望ましい事である。

特開平2-6624(4)

発明の概要

本発明は、超高ヤングモジュラスが100 Mpsi以上、好ましくは110 Mpsi以上で、そしてそれとバランスした500 kpsi以上の引張強度を有するメソフェーズビッチ炭素繊維を提供する事である。好ましくは本発明の炭素繊維は実質的に円いか又は円形の断面を有する。

ビッチ前駆体は、粗ビッチ原料を約350ないし450°Cで予備加熱してから溶剤分画した、キノリン不溶分含量が約1%以下、好ましくは0.3%以下の高(90%以上)メソフェーズビッチ画分である。

次いで溶剤分画した高メソフェーズビッチ画分を従来の丸断面ノズルを有する紡糸口金を通して押し出し、複数の所謂グリーンファイバー又は未処理繊維を得る。

これらのグリーンファイバーは酸化性気体雰囲気中で安定化するか、又は不融化し、400-1,000°Cの温度で予備炭素化、そして約1,000-2,000°Cの温度で炭素化する。炭素化した繊維は、続いて

不活性雰囲気中、2,500ないし3,000°Cの温度で黒鉛化する。安定化段階以外の全ての段階は不活性雰囲気中で実施する。

発明の詳細な説明及びその好ましい実施態様

色々な種類のビッチが炭素繊維製造に有用である高メソフェーズ画分を与える事が出来ることは公知である。この様なビッチには石油ビッチ、コールタールビッチ、天然アスファルト、ナフサクラッキング、中溶分クラッキング、ガスオイルクラッキングの副生物、及び抽出工程、例えばフルフラール抽出から得られる芳香族炭素含量が高い画分が挙げられる。適当な石油ビッチを製造できる石油プロセスには触媒接触分解、熱分解、及びビスブレーキング(visbreaking)がある。

粗ビッチ原料をメソフェーズ画分に変える熱処理、メソフェーズ画分の粗ビッチ原料の不要成分からの回収、メソフェーズ画分の未処理繊維への紡糸、未処理繊維の安定化、又は不融化、そして安定化繊維の炭素繊維、又は黒鉛繊維への転換を含めた熱処理の全ての工程段階が、炭素繊維製品

-11-

-12-

の性質に究極的に影響すると信じられているので、本発明は特定の連続処理を行うことによって、引張り性質のバランスが優れている事を特徴とする本発明の繊維を製造する。これらの処理は必ずしも連続して使用する必要は無いけれども、特許あるいは技術文献で知られており、可能な場合は代表的な先行技術を示すことにする。

熱処理

炭素繊維形成用前駆体原料中のメソフェーズ含量を増加させる為に、原料ビッチを米国特許第4,184,942号(Angier他)に述べてある方法によつて加熱する。同特許第4欄27行から、第5欄31行までの部分も合わせて参照されたい。加熱は反応器又はオートクレーブ中で約350ないし480°Cの温度範囲で行う。殆どの目的で加熱は常圧で行う。ただし液圧下で実施することも出来る。その際の好ましい圧力は1 psiから20 psiで、加熱時間は、1時間から20時間と変化させることが出来る。しかし、米国特許第4,184,942号に述べられている様に、ビッチの加熱は、偏光顕微鏡で観察して、

ビッチが小球に変形するだけの短時間で切り上げるのが特に好ましい。

溶剂等の不活性ストリップガス(低沸分除去用気体)を、熱浸漬中使用することが出来、低分子量及び揮発性物質のビッチからの脱離を助ける。

溶剤分画

ビッチ熱処理生成物は、一般には不活性雰囲気中で粉末にし、有機溶剤系を用いて融解処理を行い、ビッチのメソフェーズ画分を回収する。米国特許第4,208,267号(Diefendorf他)並びに米国特許第4,184,942号(Angier他)を参照されたい。Angier他が示している様に、溶剤の使用量は、その90%以上が光学異方性物質に変えることが出来る溶剤不溶画分を与える量であれば十分であり、この光学異方性物質は炭素繊維前駆体として極めて適している。

本発明を実施する際に使用する特に好ましい溶剤分画法は、米国特許第4,277,324号(Greenwood)に記載されている。同特許によれば、熱浸漬ビッチ製品は、十分な量の反応性の無い有機融解液と

特開平2-6624(5)

混合して、ピッチを流動性にし、取り扱いが容易に出来る様にし、それによって実質的に全てのキノリン不溶分を液状ピッチ内に懸濁させる。

適当な融解液は例えばテトラヒドロフラン、軽質芳香族ガスオイル、重質芳香族ガスオイル、トルエン及びテトラリンである。一般に有機融解液の使用量は、ピッチ1重量部当たり約0.5ないし3重量部で、好ましい重量比は1:1ないし2:1である。

固体物質は全てがキノリン不溶成分、例えばコーカス、触媒及びその他の熱浸漬中に生じたキノリン不溶物であり、これらは沈降、遠心分離、又は遠過によって液状ピッチから分離する。

懸濁固体物質の分離について、液状ピッチは抗溶剤(anti-solvent)で処理し、メソメソフェーズで特に炭素繊維に変えるのに有用である液状ピッチ西分を沈殿させるか又は凝聚させる。溶解性パラメーターが、25°Cで8.0ないし9.5、好ましくは8.7ないし9.2の溶剤、又は溶剤混合物が必要である。例えばベンゼン、トルエン、及びキシレ

ンの芳香族炭化水素、並びにそれらと脂肪族炭化水素との混合物、例えばトルエン／ヘブタン混合物である。好ましい溶剤は、トルエン又は、トルエン量が少なくとも60体積%のトルエン／ヘブタン混合物である。

Greenwoodが述べている様に、抗溶剤は、熱的にその90%以上が光学異方性である物質に変換できる溶剤不溶分を10分以内に得ることが出来るのに十分な量を使用する。抗溶剤とピッチとの比は、一般にピッチ1g当たり、約5mlから150mlである。

ピッチのメオメソフェーズ又はメソフェーズ西分を沈殿させてから、得られた沈殿物は沈降、遠心分離又は遠過によって回収する事が出来る。キノリン不溶物含量は約0.1%以下に低下する。沈殿物は、例えばロータリー式真空乾燥機で乾燥し、取り扱いを容易にする為に高溫で押出しベレットを形成する。

又、米国特許第4,277,324号(Greenwood)の第5欄3行目から第7欄8行目も同時に参照された

-15-

い。

紡糸

紡糸は、沈殿したメソフェーズピッチ西分を、一般にはベレット状でスクリュー式押出機に供給し、紡糸口金を通して実質的に丸いか又は円形断面の繊維を押し出し、得られたフィラメントは空気中で急冷し、従来法によってフィラメントを集めめる。紡糸装置は従来型のものでも良いが、本発明では米国特許第4,576,811号(Riggs他)に示され、記載されている紡糸口金を使用するのが有利である。特に、Riggs他の図1及び2並びに実施例2を参照されたい。前者は第2欄50行から第4欄10行に記載されており、後者は第4欄49行から第5欄7行に述べてある。これらも一緒に参照されたい。

紡糸速度は、一般に100ないし1,000m/分である。一般に紡出された繊維の直径は約5ないし20ミクロンである。

安定化

次の段階で、未処理繊維又はグリーンファイバ

-16-

ーを安定化又は不融化処理に供する。米国特許第4,527,754号(Reidick)の方法及び装置を使用する。同技術分野で知られている様に、未処理繊維は、通常の方法で紡糸スプール又はボビンに巻き取られる。米国特許第4,351,816号、及び第4,527,754号にはこの操作に有用なスプールについて述べている。

本発明の方法によって、Reidickの方法及び装置を使用して未処理繊維又はグリーンファイバーを直接紡糸スプール上で空気、又は酸素と不活性気体との混合物で融解する。一般に気体混合物中の酸素量は、約1から21体積%と変化するが、高濃度になってきて21%に達したら、空気を使用する。

安定化温度は200°Cから340°Cと変ることが出来、安定化は一般に数時間に亘って行う。簡単な実験が最適安定化時間及び温度を決定するのに必要であり、時間を短縮しようとすれば高溫が必要であり、低温では長時間が必要とする。

Reidick米国特許第4,527,754号、第3欄20行から第4欄34行も合わせて参照されたい。

-17-

-183-

-18-

特開平2-6624(6)

炭素化

予備炭素化及び炭素化は、本発明の主段点であり、非常に重要である。一般に予備炭素化は約400ないし800°Cで実施し、一方一次炭素化は約1,000ないし2,000°C、好ましくは1,500ないし1,900°Cで実施する。予備炭素化は0.1ないし1分間実施し、炭素化は約0.3ないし3分間実施する。処理時間が長くなつても有効では無い。

こうして処理した炭素繊維は、米国特許第4,624,102号 (Bell,Jr.) に示されている盤布機からエポキシ樹脂溶液を、同特許の装置を同じく利用して被覆する事が出来る。同特許第1欄28行から第2欄45行迄を合わせて参照されたい。この処理によって炭素繊維糸束東の表面部で繊維が破断するのを減少させることが出来る。しかし、この特殊な処理は、本発明にとって必須ではなく、省略できるものと理解されたい。同様に米国特許第4,689,947号 (Winckler) の装置及び方法も又炭素繊維糸束東の表面部での繊維破壊を減少するのに使用する事が出来る。

-19-

ことが出来る。炭素化繊維はゼロ張力状態で次の高溫に曝す。

黒鉛繊維製品は周囲温度まで冷却し、ボビン又はスプールに巻き返す。

こうして得られた黒鉛繊維は、今まで公開されたあるいは市販されている繊維には見られない、数々の優れた特性を有する。より具体的にはヤングモジュラスが100 kpsi以上あるだけでなく、引張強度も約500 kpsi以上である。この様にメソファーズピッチから製造した、バランスした超高モジュラスと高引張強度を有する炭素繊維は、特殊な原料、特殊な装置、波状断面、精円あるいは多葉形 (multilobal) 繊維を製造するための特殊な紡糸口金などを必要としない点で、独自なものである。むしろ、本発明の繊維は実質的に丸いか又は円形の断面構造を有し、平均繊維半径は約5ないし20ミクロンである。

かくして本発明の繊維は、引張特性がバランスした結果として伸び特性が改善されている。これは糸束の取り扱いが容易であり、ヤーンガイドを

炭素化と、それに続く少なくとも2,400°Cの温度での黒鉛化、即ち所謂黒鉛化処理との間で、繊維を冷却し、スプール又はボビンに巻取り、ついで巻戻すのが有利である。この工程の正確な意義は、現時点では十分には理解されていないが、高強度炭素繊維製品を確実に得るのに有用な様である。

二次炭素化又は黒鉛化処理は炭素繊維を約2,400ないし3,300°C、好ましくは2,600ないし3,000°C温度に曝す事によって達成される。黒鉛化時間は実施例に示されている様に、広範囲に亘って変化させる事が出来る。

高温での二次炭素化処理を実施するのに使用する黒鉛化装置に決定的な様式は無い。種々の電気炉又は窯、例えばTammann電気炉又はCentorr Associates窯を、不活性、例えばアルゴン等の雰囲気下に使用することが出来る。この様に炭素化繊維を巻いたボビン又はスプール又は炭素化繊維そのものを円筒容器中にゆったりと入れ、Centorr Associates窯中、アルゴン雰囲気下に黒鉛化する

-20-

糸が破断させずに通過させ得ることを意味する。伸度が改善されると、製造工程及び複合材料形成における収量あるいは歩留まりを最大に出来ることは本技術分野の熟達者には理解出来ることであろう。

現時点で、本発明の炭素繊維が何故これらの優れた繊維性質を有するかの理由は完全には理解されていないが、これらの繊維性質は、結晶秩序が高度で、破損構造欠陥が少ないので、普通では見られない繊維微細構造に因るものと信じられている。

本発明の炭素繊維は、広角X-線回折 (WAXD) の測定で6°以下の好ましい結晶配向角を有していることが試験の結果、発見された。6°以下の結晶配向角は、本発明の繊維の特徴であり、超高モジュラスの指標であるので、非常に望ましい。測定は、例えば米国特許第3,869,429号 (Blades) に述べてある様に、従来法によって実施した。

小角X-線散乱 (SAXS) は繊維の空隙及び欠陥の一様の目安である。SAXS対散乱角のデータは、米国特許第4,639,347号に記載されている様に、

特開平 2-6624(7)

KratkyカメラX-線システムを使用して、ただSiemens製X-線管の代わりにPhilips-Norelco製高強度 2.5×10 mm線焦点X-線管を用いて、子午線方向に測定して得た。

測定試料は、繊維をX-線光線が通過するのに十分な空間を有する正方形の枠に巻いて作った。繊維が余りに脆くて枠に巻けない時は、繊維を適当な長さに切り、各フィラメントが平行になる様に配列し、テープで枠に取り付けた。繊維を巻き付けた後の試料の厚さは、CuK_α輻射線の透過率が $1/e = 0.368$ に十分近接する様にした。これによって回折強度は得られる最大値に確実に近付かせることが出来る。

各試料は 0.1 ないし 5° の 2θ 散乱角範囲で散乱させた。データは、米国特許第4,639,347号に記載されている方法に基づいて、コンピュータ分析でデジタル化し、円滑化し、そして試料厚さに対して補正した。

Porod領域における勾配は、 1° ないし 4° の 2θ 領域での $\ln(\text{強度}) / \ln(h)$ （ここで h は

散乱ベクトル = $4 \sin \theta / \lambda$ ）（ λ はCuK_αの波長である）プロットに線形最小二乗法を適用して求めた。この勾配は引張強度と相關する。約-2.1より大きいSAXS勾配が本発明の繊維で測定された。一方、Amoco社のP-120は-2.2以下のSAXS勾配を有していた。

レーザーラマンスペクトルも又優れた構造規則性を示した。特に本発明の繊維は低モジュラス（約30 Npsi）炭素繊維、あるいはAmoco社P-120と比較して、少なくとも：

(a) 本発明の繊維は表面層から中心部まで同一の高度な黒鉛構造を有し、

(b) 繊維間、及び繊維内の差違、あるいは変動は非常に小さく、そして

(c) 存在歪みによる移動は無い、

の3点で、確かに高い構造均一性を有する。

レーザーラマンスペクトルは以下の様に行つた。即ち、

繊維をエボキシ樹脂中に埋め込み、繊維軸に対して角度を付けて切断、表面を研ぎ出してアスペ

-23-

-24-

クト比が約10の横円断面を形成した。溶媒中に超音波洗浄して異物を除去してから、断面の数箇所からのレーザーラマン散乱 ($1,420$ ないし $1,680$ cm⁻¹) を、アルゴン-イオンレーザーを激光して発光用に 514.532 nm波長の光を発生するRamanor U-100マイクロプローブを使用して測定した。断面の長軸をレーザーの偏向に一致させ、レンズ系を使用してレーザー光を、断面上に直径 $2\sim3$ ミクロンの点に集光させた。データ取得中焦点の大きさと位置を確実に一定にし、入射光の強度が大きくて試料が破損しないように、細心の注意が必要を払った。

本発明は、下記実施態様を参照されれば更に十分に理解されよう。しかし、本発明はこれに制限されるものではない。

実施例 1

市販石油ビッチ（Ashland 240）を真空処理して輕沸分を除き、 177°C の温度で加熱してから、反応器中において約29インチHg（水銀柱）の真空をかけ、ビッチを 363°C に加熱、トルエン不溶分

が約20%になる迄同温度を維持した。全部で約13時間を要した。

次いで、真空を窒素ガスを導入して破り、ビッチは 391°C に加熱、同温度を約1時間保持、 363°C に冷却、サンプリングしてトルエン不溶分が24-26%になった事を確認してから、室温に冷却した。

こうして得たビッチを粉砕して粉末にし、トルエン（溶媒対ビッチの重量比が1:1）中、還流温度で約1時間融解処理した。得られた溶液を5ミクロンの濾過器を通して、十分な量のトルエン/ヘブタン（混合比、83:17）（非溶剤）を添加混合、(a)トルエン/ヘブタン体積比、85:15そして(b)溶媒/ビッチ混合比を8:1（体積/重量）にした。

1時間還流後、混合物を周囲温度まで冷却、沈殿してきた固体を遠心分離した。得られたケーク状固体を非溶剤で洗浄、ロータリー式真空乾燥機中で乾燥した。数バッチの固体をブレンド、約400°Cで熔融、2ミクロン濾過器を通過させ、ペレットに押し出す。この時点ではビッチペレットの

キノリン不溶物は0.1重量%以下であり(ASTM、75°C)、偏光顯微鏡法で測定したメソフェーズ含量は100%であった。

ペレットは出口温度が350°Cのスクリュー式押出機に供給して再熔融し、約360°Cで4インチ直徑/480孔紡糸口金を通して紡糸する。紡糸孔は断面が丸く、紡糸口金面の中心から1/2インチ外側の位置に5重の同心円となつて並んでいる(各円毎に、96個の孔がある)。各紡糸孔は深さぐり直徑が0.055インチ、細孔直徑が200ミクロン、細孔長が800ミクロン(L/D=4)であり、Riggs他の米国特許第4,576,811号での定義による流入角は80/60°である。

紡糸口金は約360°Cに外部加熱し、紡糸セル(cell)は直徑約6インチ、長さ5フィートの冷却筒からなり、その頭頂部には6インチのスクリーンがついて室温の冷却用空気が入る様になっている。吸引は、3インチから2-1/2インチにテーパーの付いた、長さが4インチの中心を通る管で行う。空冷した紡出未処理フィラメント又は

-27-

フィート/分)の割合で供給される長さ19フィートの部屋を通過させた。得られた糸条は、エポキシ樹脂(CMD-W55-5003、Celanese Corporation社から販売されている)の1%水溶液中で、米国特許第4,624,102号(Bell Jr.)に示されている方法と装置を使用して重ね合わせた。こうして処理した糸条は350°Cで4分間乾燥し、次いで米国特許第4,689,947号(Winckler)に記載、説明されてあるガイドを通過させ、洗浄した。この時点では、代表的なスプールからの糸条は、370 kpsiの引張強度と約30 Mpsiのモジュラスを有していた。

これらの炭素化糸条8ボビンを1つにまとめて、黒鉛製トレー上の円筒容器にゆるく積み上げ、Centorr Associate蒸中アルゴン雰囲気下に黒鉛化した。糸条は拘束しなかった(即ち強力ゼロ)。温度は85分以上かけて1,500°Cに上げ、それから60分以上かけて2,800°Cに上げ、そして2,800ないし2,890°Cで20分間保持した。

ゆるく積み上げられた黒鉛化糸条を、円筒容器から取り出してボビンに巻き取った。単繊維引張

特開平2-6624(8)

グリーンファイバーに水をかけ、米国特許第4,527,754号(Flynn)に示されているスプール上に550ヤード/分の速度で巻き取る。

それぞれが糸条約1ポンドが巻いてある数個ずつのスプールを、バッテ方式で空気中で加熱、安定化した。スプール全てを225°Cで30分間、30分間以上かけて255°Cに加熱、それから255°Cで少なくとも2時間保持した。大部分のスプールは3時間処理した。

炭素化は、1個のクリールに載せた6個の安定化繊維スプールから一本の糸条にまとめて2,880本フィラメントのトウ("3K"と名付ける)を形成し、自重と同じ(約150 g)の張力をかけ、4フィート/分の速度で、600ないし800°Cに保たれた長さが予備炭素化窯、次いで1,000-1,200°Cの導入域、1,600°Cの炭素化窯及び1,000-1,200°Cの退出域を有する炭素化窯を通過させて実施した。繊維を炭素化温度に保つのは約1分間である。

炭素化繊維は次いで、乾燥した、0.098% (980 ppm) のオゾンを含む室温の空気を1 cfm(立方

-28-

強度は、各ボビンについて1インチゲージ長でASTM 3379に従って測定した。8ボビン全部についての平均単繊維引張強度は、530 kpsiであった。単一ボビンでの最高平均は600 kpsiであった。代表的なボビンのモジュラスはEby (J.J. Smith, H. Jiang and R.K. Eby; Polymer Communication 28巻、14頁、1987) が記載した方法に従って、超音波を使用して測定した。平均繊維モジュラスは125 Mpsi以上で、単一ボビンでの最高平均モジュラスは135 Mpsiであった。破碎表面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を見てみるとこれらの繊維は独特な微細構造を示し、全体に「ラジアル(radi al)」であり、大部分のラメラで明瞭な高振動、低振幅のキンキングがあり、ラメラ隣接部分には時折、高振幅キンキングが見られる。稍一芯構造は見分けられなかった。ラメラは繊維の中心から周辺に向けて伸びている。

以上のデータから高引張強度並びに超高モジュラスの炭素繊維が製造される事が明らかになった。本発明の炭素繊維が、市販繊維と比較して優れた

特開平2-6624(9)

引張強度を有している事は、Amoco社のTechnical Bulletin F-7010 (Rev. 2/1/87) を調べれば直ちに明らかになる。Amoco社の市販繊維、P-120は 325 kpsiの引張強度と 120 Mpsiのモジュラスを有している。更に即製炭素繊維も又 P-120 繊維よりも高い破断伸度を有しており、伸度が改善される事は、糸条が取り扱い易くなり、破断せずにガイド上を通過できる事を意味する。前に述べた様に、製品加工及び強化複合材料の形成、両者の歩留まりを最大にするのに重要な特性である。そこで、代表的な繊維試料を、直径の異なる数種の円筒に沿って手で引っ張り試験をした。曲率半径 0.19インチでは破断は起らなかった。対照的に、Amoco社のP-120は 0.25 インチ半径で幾らか破断が起こり、0.19インチ半径では多くの破断が起こった。

代表的な本発明の繊維は又、広角X-線回折(WAXD)で測定して、5°の好ましい結晶配向角を有する。小角X-線散乱(SAXS) $\ln(\text{強度}) / \ln(\text{散乱ベクトル})$ 勾配は 8 試料の中、6個に

-31-

これらのデータは、本発明の繊維が高度に均一である、即ち、構造的に均質である事、そしてこの様な構造の均一性は黒鉛化の段階で達成される事を、明瞭に示している。

実施例 II

本実施例は、一つの製造実験の結果について述べ、ばらつき無く良い結果が得られることを示している。

数百の糸条パッケージ（ボビン又はスプール等に巻いたもの）を、実施例 I に従って、ただ水の代わりに市販シリコーン油仕上げ剤 (DP-9503-1；竹本油脂株式会社製) を使用して製造した。繊維は、石油精製デカント残渣油から製造した熱浸漬ビッチをブレンドしたものから製造した。望ましいビッチ融点を得るには溶媒割合を多少変更する必要があった。又安定化工程を少し変更して最高炭素化強度を得た。第1炭素化を、実施例 I で述べたのと同様に、ただ最高温度は 1,530°C にし、そしてオゾン処理あるいはエポキシ樹脂仕上げ処理は無しで行った。炭素化糸条は

ついで測定した。平均値は -1.98 (-1.18ないし -2.05 の範囲) であった。反対に P-120 の勾配は -2.3 以下であった。

レーダーラマンスペクトルは高い構造規則性を示した。この様に、例えば実施例 I と同様に製造した炭素繊維は波数 1584 cm^{-1} に鋭いグラファイトピークを示した。ピークの脱さ及び位置は繊維中に残留亞みが有ることを示し、残留亞みがあると強度は低下する。不規則構造に相当するピークは観察されなかった。これらのスペクトルを分析することによってある種の均一性パラメーターも測定することが出来、数値が大きくなる程、均一性も大きくなる。

本発明の Amoco P-120
炭素化繊維 黒鉛化繊維 黒鉛化

	均一性	ピーク幅	5.0	1.2
		振動数	0.5	7.9
				0.5

-32-

容器中に緩やかに収容し、実施例 I と同様にバッチ式で黒鉛化を行った。60個の代表的なパッケージからの糸条について、その単繊維の引っ張り試験を、ASTM D 3379に従って、長さ 1 インチのゲージを使用して行った。60パッケージ全体の平均引張強度は 549 kpsi、一方平均モジュラスは 130 Mpsi 以上であった。60パッケージの 95% が 500 kpsi 以上の引張強度を持っていた。

実施例 III

本実施例は、繊維をバッチ操作ではなく連続操作で黒鉛化する 2 番目の製造実験について説明したものである。繊維製造は実施例 I と同様に行い第1炭素化の後、繊維を巻き取った。実施例 I で述べた窯の中で、最高温度 (2,700°C) での滞留時間を約 1 分にして連続的に黒鉛化を行い、数百の黒鉛化繊維を巻いたスプールを製造した。代表的な 32 個のスプールについて、実施例 II と同様に試験を行った。単繊維の平均引張強度は 511 kpsi、平均モジュラスは 120 Mpsi であった。同スプールの 69% が、500 kpsi 以上の引張強度を

特開平2-6624(10)

有していた。性質は優れていたが、実施例Ⅱよりは幾分低く、高い黒鉛化温度、及び／又は長い黒鉛化時間が有益であることを示している。

実施例Ⅳ

複合均一棒 (composite unibar) を、米国特許第4,681,911号 (Chang)、実施例Ⅰの一般法に従って、表Ⅰ、No.2組成物 (第4欄) をマトリックス樹脂に使用して製造した。強化繊維は上述の実施例Ⅰにおける場合と同様に製造するか、又は購入した (Amoco P-120)。試験片は幅1/2インチ、長さ6インチ、厚さ約100ミルあり、各が約58重量%の強化繊維を含んでいた。試験は、米国特許第4,681,911号に引用されているASTM試験によって行い、下記の結果を得た。

強化繊維	屈曲モジュラス	屈曲強度	SBSS
(Mpsi)	(kpsi)	(kpsi)	
本発明	55	77	4.3
Amoco P-120	40	53	3.8

-35-

いで少なくとも2,400°Cで加熱して黒鉛化する事を特徴とする、100Mpsi以上の超高モジュラスと500kpsi以上の高引張強度からなるバランスした超高引張強度を有する、溶剤分画したメソフェーズビッチ前駆体から製造した、断面が実質的に丸いか又は円状の炭素繊維製品。

3. 溶剤分画したメソフェーズビッチ前駆体のキノリン不溶物含量が0.3重量%以下であることを特徴とする上記2の炭素繊維製品。

4. 溶剤分画したビッチ前駆体を、加熱浸漬ビッチ原料を有機融解液で処理、得られた液状ビッチから固体を分離し、そして分離した液状ビッチを、溶解パラメーターが25°Cで約8.0ないし9.5である有機溶剂系で処理する事を特徴とする上記2の炭素繊維製品。

5. 下記の工程、即ち

(a)ビッチ原料を加熱浸漬してメソフェーズ含量を増加させる。

(b)加熱浸漬したビッチを、溶解パラメーターが8ないし9.5の範囲にある溶剤系で分画する、

相似短梁剪断強さ (similar short beam shear strengths) (SBSS) は略同等の接着に対する表面処理状況を示す。従って、複合物の屈曲モジュラス及び強度は、市販繊維に対して40%改善され、これは更にそれらが期待されている用途、即ち母材強化 (matrix reinforcement) で利用できる事を劇的に示している。事実、上記2種類の繊維を金属母材で、即ちマグネシウム合金線及びストランド中で比較した所、同様な改善が又観察された。

本発明の主なる特徴及び概要は下記の様である。

1. 結晶配向角が6°以下で、小角X-線散乱傾斜 (SAXS) が約1.8ないし-2.1の範囲にあり、そして繊維引張強度が少なくとも約500kpsiである事を特徴とする、断面が実質的に丸いか又は円状のビッチ炭素繊維。

2. メソフェーズ含量が90重量%以上、キノリン不溶成分が1重量%以下であり、溶剤分画したビッチ前駆体を繊維状に押し出した後、初めに少なくとも1,000°Cの高温で加熱して炭素化し、次

-36-

(c)溶剤分画したビッチから、メソフェーズ含量が90重量%以上、そしてキノリン不溶含量が約1重量%以下の不溶物を回収する。

(d)不溶物を、実質的に断面が丸いか又は円状構造である未処理のマルチフィラメントを製造するのに適したノズルを有する纺糸口金を通して押し出す。

(e)未処理繊維を、酸化雰囲気下高温で加熱して安定化する。

(f)安定化した未処理繊維を少なくとも1,000°Cの温度で熟処理して炭素化する。

(g)炭素化繊維を冷却して炭素化温度以下にする。

(h)冷却した炭素化繊維を、少なくとも2,400°Cの温度で熟処理して黒鉛化する、そして

(i)得られた超高モジュラスと引張強度がバランスした炭素繊維製品を回収する。

事からなる100Mpsi以上の超高モジュラスと500kpsi以上の高引張強度からなるバランスした超高引張強度を有する、断面が実質的に丸いか又は円状

特開平 2-6624(11)

の炭素繊維製品の製造法。

6. 溶剤分画段階(b)を、加熱後溶ビッチ原材料を有機溶解放して処理し、得られた液状ビッチから固体を分離し、該分離液状ビッチを、溶解パラメーターが25°Cで約8.0ないし9.5である有機溶剤系で処理することによって実施する事を特徴とする上記5の方法。

7. 段階(g)の炭素化繊維を周囲温度まで冷却する事を特徴とする上記5の方法。

8. 段階(f)以降、段階(h)の前までの間、炭素化繊維をスプール上に巻き付け、それ以降巻き戻す事を特徴とする上記5の方法。

9. 段階(g)で炭素化繊維をサイジングする事を特徴とする上記5の方法。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・

アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉



外1名